

# ポリ塩化ビニルをマトリックスとした液膜型過塩素酸イオン選択性電極を用いる過塩素酸イオンのゼフィラミンによる沈殿電位差滴定

田村 徹<sup>①\*</sup>, 片岡 正光<sup>\*\*</sup>

(1984年5月4日受理)

トリス(パソフェナントロリン)鉄(II)と過塩素酸イオンのイオン対を感応物質とするポリ塩化ビニル固化膜型過塩素酸イオン選択性電極を試作し, その電極特性を検討するとともに, 同電極を指示電極に用い第四級アンモニウム塩のゼフィラミンを滴定剤として沈殿電位差滴定を行った. 作製した電極は $10^{-1}$ ~ $10^{-6}$  Mの過塩素酸イオンにはほぼNernst応答し, 目的イオン濃度 $10^{-4}$  M溶液の電位はpH 1~13の範囲で一定であった. 滴定においては, 24.87~74.60 mgの過塩素酸イオンを0.6%以下の相対誤差と0.2%以下の相対標準偏差で簡便かつ迅速に定量が可能であった. 実試料で過塩素酸イオンと共存することの多い硝酸イオンは正の誤差を与えると同時に, 終点付近での電位飛躍を抑え, 終点の判読を困難にしたが, 酢酸酸性で粉末亜鉛を加え加熱し, 硝酸イオンを選択的に還元することにより, その妨害を除去することが可能であった. 本法を用いて実試料を分析した結果は, JIS法による分析結果と良い一致を示した.

## 1 緒 言

過塩素酸イオンの定量法は, 還元剤を用いて塩化物イオンに還元し定量する間接法と, 過塩素酸イオンをそのまま定量する直接法の二つに大別される.

間接法には, アルカリ融解により塩化物イオンに還元し塩化銀として重量分析するJIS法<sup>1)</sup>, 硫酸酸性中で水素化チタンにより塩化物イオンとし銀滴定法により定量する方法<sup>2)</sup>, 三塩化チタンにより還元後, 過剰の試薬を鉄ミョウバンで逆滴定する方法<sup>3)</sup>などがある.

直接法は主に過塩素酸イオンが陽イオン性色素や各種のオニウムイオンとイオン対を形成することを利用したものである. 溶媒抽出法としてはメチレンブルー<sup>4)</sup>あるいは1,10-フェナントロリン鉄(II)<sup>5)</sup>と過塩素酸イオンのイオン対をニトロベンゼンに抽出し吸光光度法により定量する方法があり, テトラフェニルアルソニウムやテトラフェニルホスホニウムなどのオニウムイオンと過塩素酸イオンとの沈殿生成反応を利用した重量分析<sup>6)</sup>, あるいは電導度滴定<sup>7)</sup>, 及び1,10-フェナントロリン銀(I)と過塩素酸イオンの沈殿生成反応を利用した電導

度滴定法<sup>8)</sup>がある.

一方, イオン選択性電極を用いた定量分析に関する研究は最近ますます増加の傾向にあるが, 同電極を電位差滴定の終点指示電極とする方法は, 試料溶液が着色していたり, 適当な指示薬がないような場合には特に有効であり, 分析の自動化の面からも好ましい. 過塩素酸イオン選択性電極は既に数社から市販されており, 又同電極の試作に関する報告<sup>9)~16)</sup>も数多い. しかし, 同電極の応用に関する研究は少なく, 塩化テトラフェニルアルソニウムを滴定剤とする過塩素酸イオンの沈殿電位差滴定の指示電極としたSmithら<sup>17)</sup>あるいはBaczukら<sup>18)</sup>の研究が見受けられる程度である.

著者らは, 第四級アンモニウム塩であるゼフィラミン(塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム, Zeph<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)が過塩素酸イオンとイオン対を形成し, 水溶液中で沈殿することを利用して, 試作した過塩素酸イオン選択性電極を指示電極に用い, 過塩素酸イオンをゼフィラミンにより, 簡便かつ迅速に滴定した. 硝酸イオンの共存は妨害となるが, その除去方法についても検討を加えた. なお新たに試作した過塩素酸イオン選択性電極は, トリス(パソフェナントロリン)鉄(II)と過塩素酸イオンのイオン対を感応物質とするポリ塩化ビニル(PVC)固化膜型のものである.

\* 北海道警察本部科学捜査研究所 : 060 北海道札幌市中央区北2条西6丁目

\*\* 北海道大学理学部化学科 : 060 北海道札幌市北区北10条西8丁目

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

過塩素酸カリウム溶液 (50 mM): 110 °C で 3 時間加熱乾燥した和光純薬工業製特級過塩素酸カリウム 6.9276 g を精ひょうし、脱イオン水に溶解して 1 dm<sup>3</sup> とした。

ゼフィラミン溶液 (50 mM): 同仁化学研究所製、ドータイト試薬約 20.6 g を採り、脱イオン水に溶解して 1 dm<sup>3</sup> とし、濃度は銀電極を用いて 50 mM 硝酸銀標準溶液で標定した。

バソフェナントロリン (Bphen) は和光純薬工業製特級を、粉末亜鉛は同一級をそのまま用い、PVC 粉末は和光純薬工業製の重合度 1100 のものを使用した。その他の試薬はすべて特級品を使用した。

### 2.2 装 置

電位は Corning 109 pH メーター (測定精度, ±0.1 mV) によって測定し、日立レコーダー 056 型で記録した。参照電極としては、堀場 2010-05AT シングルジャンクション型飽和カロメル電極を使用した。電位差測定には、平沼自動滴定装置 RAT-11 を使用した。

### 2.3 電極感応膜の作製

濃度 150 mM のバソフェナントロリンの 1,2-ジクロロエタン溶液 10 ml を分液漏斗に採り、50 mM Mohr 氏塩 {FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O} 溶液 10 ml 及び 0.5 M 過塩素酸アンモニウム溶液 10 ml を加え、30 分間振り混ぜる。有機相は Fe(Bphen)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の抽出により赤色を発する。30 分静置した後、有機相を分取し、少量の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水する。

この抽出液をそのまま、あるいは希釈して 1 ml 採り、12.5% PVC のテトラヒドロフラン溶液 2 g と混合した後、更に可塑剤としてフタル酸ジオクチル 0.5 g を加える。この混合液をガラス板上に流し移し、48 時間静置して溶媒を揮散させ、厚さ 0.2~0.3 mm の赤色の感応膜を得た。

### 2.4 電池の構成及び電位測定

2.3 で得た感応膜を PVC 管 (外径 9 mm, 内径 7 mm) の下端に PVC のテトラヒドロフラン溶液を接着剤としてはり付ける。内部参照溶液として 50 mM の塩化

ナトリウムを含む 50 mM の過塩素酸ナトリウム溶液を、内部参照電極として銀-塩化銀電極を使用し電極を作製した。作製した電極を含む電池の構成を下に示す。

この電池の起電力は Nicolsky-Eisenman 式<sup>10)</sup>により次のように表される。

$$E = E_0 - (RT/F) \ln(a_{\text{ClO}_4^-} + \sum_j K_j a_j^{1/z_j})$$

ここで  $a_{\text{ClO}_4^-}$  及び  $a_j$  は目的及び共存イオンの活量、 $K_j$  は  $j$  種イオンの選択係数、 $z_j$  はその電荷の絶対値である。なお、電極電位の測定は室温 20~25 °C で行った。

### 2.5 滴定操作

過塩素酸イオン 25~75 mg を含む試料溶液を 50 ml ビーカーに採り、水を加えて全量を 30 ml とし、作製した電極と参照電極を浸して、マグネチックスターラーでかき混ぜながら、50 mM ゼフィラミン溶液で電位差滴定を行う。記録計感度はフルスパン 240 mV、チャート紙送り速度 20 mm min<sup>-1</sup>、滴定速度は 1.5 ml min<sup>-1</sup> で開始し、予想される終点の約 1 ml 手前から 0.03 ml min<sup>-1</sup> に切り換えた。

## 3 結 果

### 3.1 PVC 膜中のイオン対量の検討

PVC 膜中の Fe(Bphen)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の量を変化させてイオン電極を作製し、その検量線から最適量を検討した。Fig. 1 に示すように、PVC 膜中のイオン対量が重量%で 0.77~7.7% のとき、過塩素酸イオン濃度 10<sup>-1</sup>~10<sup>-6</sup> M の範囲で 10 倍の濃度変化に対する電位変化が 54~55 mV とほぼ Nernst 応答を示した。イオン対の量を減少させていくと、電位の安定性が悪くなる傾向があった。これは感応膜の電導性が減少するためと考えられ、従って以後の実験では電位の最も安定な 7.7% のものを使用した。

### 3.2 起電力の経時変化及び応答特性

電極を試料溶液に浸し、40 分間その起電力を測定し経時変化について検討した結果、10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> M の過塩

Ag/AgCl	Reference soln.,	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> sensitive PVC membrane	Sample soln. containing ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SCE
	50 mM in NaClO <sub>4</sub> ,			
	50 mM in NaCl			
Ion-selective electrode				

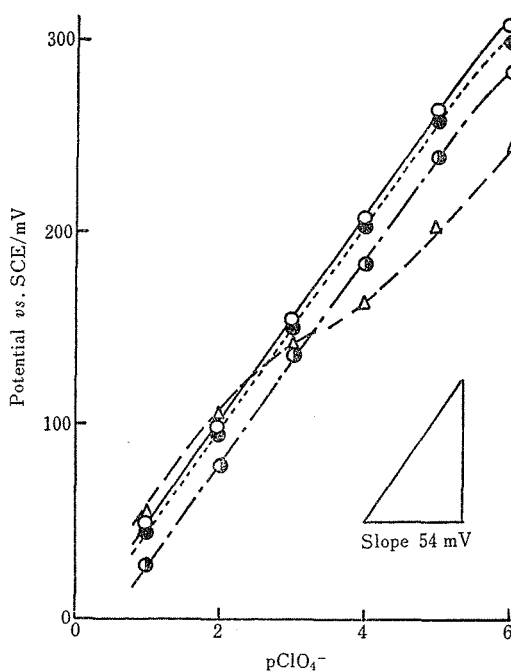


Fig. 1 Effect of  $\text{Fe}(\text{Bphen})_3(\text{ClO}_4)_2$  content in poly(vinyl chloride) membrane

$\text{Fe}(\text{Bphen})_3(\text{ClO}_4)_2$  content: ○ 7.7, ● 1.54, ● 0.77, △ 0.077 (w/w)%

素酸イオン濃度では直ちに一定の電位を示し, その経時変化はほとんどなかったが,  $10^{-6}$  M 溶液では時間とともに正の方向へと変化した。

又, 試料溶液に高濃度の過塩素酸イオン溶液を加え, 濃度を  $10^{-5}$  M から  $10^{-4}$  M に, 及び  $10^{-4}$  M から  $10^{-3}$  M に変化させた場合, いずれも 90% 応答に要する時間は 5 秒以内であった。

### 3.3 起電力の pH 依存性

塩化ナトリウムによってイオン強度を 0.1 に保った 0.1 mM 過塩素酸ナトリウム溶液に, 同一濃度の過塩素酸イオンを含む塩酸及び水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を調節し, 起電力の pH 依存性について検討した。Fig. 2 に示すように, 0.1 mM 過塩素酸イオンに対する起電力は pH 1~13 の範囲で一定であり, 本電極は広い pH 範囲での使用が可能である。

### 3.4 選択性

測定溶液中の共存イオンを高濃度一定に保ち, 過塩素酸イオン濃度を 0.2~2 mM に変化させる Rechnitz ら<sup>20)</sup>の混合溶液法により, 本電極に対する種々の陰イオンの選択係数を算出した。この計算に用いたイオンの活量は Kielland<sup>21)</sup>の表より求めた。Table 1 に示すよ

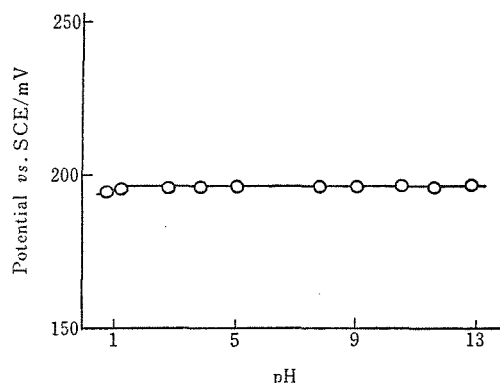


Fig. 2 Electrode response as the function of pH

Concentration of perchlorate: 0.1 mM; Ionic strength: 0.1 M with NaCl; Temp. 22 °C

Table 1 Selectivity coefficients for perchlorate ion-selective electrode

Anion	$-\log K_j$	Anion	$-\log K_j$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	3.72	$\text{SO}_4^{2-}$	3.06
$\text{HCO}_3^-$	3.47	$\text{NO}_3^-$	3.00
$\text{Cl}^-$	3.46	$\text{CO}_3^{2-}$	2.74
$\text{NO}_2^-$	3.42	$\text{ClO}_3^-$	2.66
$\text{BrO}_3^-$	3.32	$\text{I}^-$	1.70
$\text{IO}_3^-$	3.29	$\text{SCN}^-$	1.00
$\text{Br}^-$	3.25	$\text{IO}_4^-$	0.19
$\text{OH}^-$	3.19		

うに, 本電極は過ヨウ素酸イオンには過塩素酸イオンと同程度に感応し, ほかにチオシアン酸イオン, ヨウ化物イオンの妨害が大きい。

### 3.5 ゼフィラミンによる過塩素酸イオンの沈殿電位差滴定

本電極を指示電極に用い, ゼフィラミンを滴定剤として過塩素酸イオンを滴定した。Fig. 3 は 50 mM 過塩素酸カリウム溶液を 50.39 mM のゼフィラミン溶液で滴定した際の滴定曲線である。終点付近では過塩素酸イオン濃度が希薄となるため, 電極の応答が遅く, 従ってゼフィラミン溶液の滴加速度を小さくする必要があり, 又コロイド状の沈殿が生成し, 粘度が高くなるのでかき混ぜは十分に行わなければならない。滴定では, ゼフィラミン溶液の 1 回の滴加量を 0.03 ml と一定に保ち, 電位飛躍が最大のところを終点とした。終点での電位飛躍は約 10 mV/0.03 ml であり, 終点は当量点とほぼ一致した。

過塩素酸イオンの 24.87~74.60 mg を含む試料溶液を定量した結果, Table 2 に示すように 0.6% 以下の相対誤差と 0.2% 以下の相対標準偏差で定量が可能で

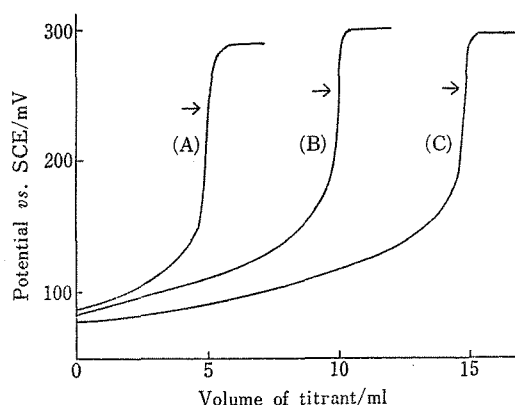


Fig. 3 Potentiometric titration curves of 50 mM potassium perchlorate solution with 50.39 mM Zephiramine solution

KClO<sub>4</sub> solution taken: (A) 5.0 ml, (B) 10.0 ml, (C) 15.0 ml; Arrows indicate the end points.

Table 2 Determination of perchlorate ion

Taken/mg	Found†/mg	Error, %	R. S. D., %
24.87	25.01	+0.56	0.2
49.73	49.74	+0.02	0.2
74.60	74.78	+0.24	0.1

† Mean value of five determinations

あった。

### 3.6 滴定に及ぼす共存イオンの影響

過塩素酸イオンの 49.73 mg を含む溶液を電位差滴定する際の共存イオンの影響について検討した。なお検討した陰イオンは実際の試料中で共存する可能性のあるイオンに限ったため、Table 1 に示した選択係数の値から大きな妨害が予想される過ヨウ素酸、チオン酸、ヨウ化物イオンは検討していない。Table 3 に示すように、塩化物、酢酸、硫酸イオンはモル比で過塩素酸イオンの 100 倍量共存しても、ほとんど妨害しない。亜硝酸、臭化物、硝酸、塩素酸イオンの共存は、終点付近での電位飛躍を抑え、正の誤差を与えると同時に、Table 3 の表示値以上の共存は終点の判定を困難にした。

### 3.7 硝酸イオンの除去

硝酸塩は酸素供給剤として、工業用爆薬であるカーリットや煙火などの過塩素酸塩を含む製品に添加されている。先に述べたように、硝酸イオンの共存は本法による過塩素酸イオンの定量の妨害となり、等モル量の共存で約 1% の正の誤差を与え、それ以上共存すると終点での電位飛躍が小さく終点の判定は困難となったので、そ

Table 3 Effect of diverse ions on the determination of perchlorate ion

Ion	Added as	Ion/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> molar ratio	Found/mg	Error, %
Cl <sup>-</sup>	NaCl	100	49.64	-0.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	49.44	-0.6
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COONa	100	49.49	-0.5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>2</sub>	20	49.89	+0.3
Br <sup>-</sup>	KBr	3	49.99	+0.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>3</sub>	1	50.18	+0.9
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KClO <sub>3</sub>	0.1	50.00	+0.5

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> taken: 49.73 mg

の除去方法を検討した。

硝酸イオンは酸性条件下で粉末亜鉛を添加することにより亜硝酸イオンに還元されることが知られており、硝酸イオンの定量法<sup>22)</sup>として利用されている。しかし、この反応はそのままでは還元率が低いので、更に強い還元条件として加熱する方法をとった。すなわち、硝酸イオンが共存する溶液に、酢酸及び粉末亜鉛を加え、ホットプレート上で加熱する。この溶液を室温まで冷却し被滴定溶液とする。この方法では硝酸イオンのみが選択的に還元され、又未反応の粉末亜鉛は滴定の妨害とはならないので、操作が簡便である。Fig. 4 はモル比で 5 倍量の硝酸イオンを含む 50 mM 過塩素酸カリウム溶液 10

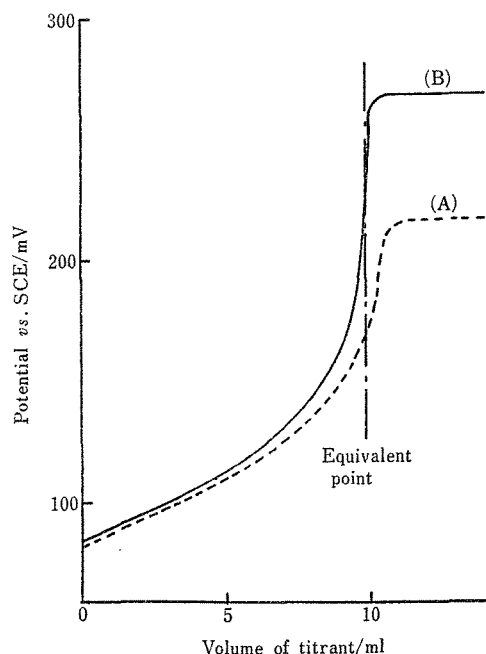


Fig. 4 Effect of nitrate ion reduction on the potentiometric titration of perchlorate ion with 50.39 mM Zephiramine

Sample: 10 ml of 50 mM KClO<sub>4</sub> containing 250 mM NaNO<sub>3</sub>; (A): Before reduction of nitrate ion; (B): After reduction of nitrate ion

ml の硝酸イオン還元前及び還元後の滴定曲線を示す。硝酸イオンを還元除去することによって、電位飛躍は回復し、終点は明りょうとなった。

硝酸イオンの妨害の除去に必要な酢酸, 粉末亜鉛, 加熱時間について検討したところ, 2 M 酢酸 3 ml 以上, 粉末亜鉛 0.5 g 以上, 加熱時間 10 分以上で妨害を除去できた。しかし, 酢酸の添加量が増加するにつれて, 終点付近での電位飛躍は減少する傾向にあったため, その添加量を必要最小量とした。

モル比で5倍量の硝酸イオンが共存し, 49.73 mg の過塩素酸イオンを含む溶液に, 2 M 酢酸 3 ml, 粉末亜鉛 1 g を加え, 10 分間加熱して, 硝酸イオンを還元除去した後, 本法により過塩素酸イオンを5回定量した結果は 95% 信頼限界で  $49.65 \pm 0.18$  mg, 相対標準偏差は 0.3% であった。

### 3.8 実試料への応用

過塩素酸塩を含む試料として, 自動車への装備が義務付けられている緊急保安炎筒の伝火薬部分, トドなどの水産害獣の威かく用として市販されている商品名: “轟音玉”, 及び工業用爆薬のカーリットについて, 各試料中の過塩素酸イオンを本法により定量した。その結果を JIS 法による結果と比較して Table 4 に示す。両法の定量値の差は 0~1% 程度で良い一致を示した。なお, 硝酸塩を含有しているカーリット中の過塩素酸イオンの定量については, 硝酸イオンを還元した後, あるいはそのまま定量する方法の両法について行ったが, 硝酸イオンの含有量が少ないため, 定量値に差は認められなかった。

本法は, 1 試料の滴定に要する時間は 20 分程度で, JIS 法と比較して数段, 簡便迅速な方法である。

Table 4 Determination of perchlorate in explosives

Sample	$\text{ClO}_4^-/\text{mg}$ in 1 g sample†		Main component
	Present method	JIS method	
Go'ondama	$476.3 \pm 0.9$	$471.6 \pm 4.3$	$\text{KClO}_4$ , Al, S
Ignitor A††	$454.4 \pm 1.6$	$450.4 \pm 5.5$	$\text{KClO}_4$ , $\text{SrCO}_3$ , S
Ignitor B††	$347.6 \pm 2.3$	$345.3 \pm 3.9$	$\text{KClO}_4$ , $\text{SrCO}_3$ , S
Carlit	$559.4 \pm 2.7$	$554.0 \pm 2.2$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , $\text{NaNO}_3$

†  $n=3$ ,  $\alpha=5\%$ , †† Of fusee for motorcars

滴定剤のゼフィラミンは安価であり, かつ純度も高く, 煩雑な操作を必要とせず定量でき, 又, 分析の自動化も可能であり, 本法は過塩素酸イオンの定量法として有用性は高い。又, 本電極は市販電極と比較して, 作製が簡単で, かつ安価であり, しかもイオン交換液及び

内部参照溶液の補充, 交換などの必要もなく, 200 回以上の滴定後も性能の劣化は認められなかった。

(1982 年 2 月, 日本化学会及び日本分析化学会北海道支部共催, 冬期研究発表会において一部発表)

### 文 献

- 1) JIS K 4809, 火薬類分析試験方法 (1978).
- 2) B. J. Alley, H. W. H. Dykes: *Anal. Chem.*, **36**, 1124 (1964).
- 3) E. A. Burns, R. F. Muraca: *Anal. Chem.*, **32**, 1316 (1960).
- 4) I. Iwasaki, S. Utsumi, C. Kang: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 325 (1963).
- 5) 山本勇麓, 小辻奎也, 絹脇晴一郎, 沢村紘明: 日化, **85**, 59 (1964).
- 6) 大久保悌二, 青木文雄, 寺岡藤一: 日化, **89**, 106 (1968).
- 7) R. J. Baczuk, W. T. Bottler: *Anal. Chem.*, **39**, 93 (1967).
- 8) 林田一良, 吉田仁志, 多賀光彦, 藝目清一郎: 分化, **29**, 304 (1980).
- 9) C. J. Coetzee, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **40**, 2071 (1968).
- 10) N. Ishibashi, H. Kohara: *Anal. Lett.*, **4**, 785 (1971).
- 11) M. Sharp: *Anal. Chim. Acta*, **65**, 405 (1973).
- 12) N. Ishibashi, A. Jyo, K. Matsumoto: *Chem. Lett.*, **1973**, 1297.
- 13) A. Hulanicki, R. Lewandowski: *Chemia analityczna*, **19**, 53 (1974); {*Chem. Abstr.*, **81**, 44848 j (1974)}.
- 14) A. C. Wilson, K. H. Pool: *Talanta*, **23**, 387 (1976).
- 15) M. Kataoka, T. Kambara: *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 279 (1976).
- 16) K. Hiirō, A. Kawahara, T. Tanaka: *Anal. Chim. Acta*, **110**, 321 (1979).
- 17) M. J. Smith, S. E. Manahan: *Anal. Chim. Acta*, **48**, 315 (1969).
- 18) R. J. Baczuk, R. J. Dubois: *Anal. Chem.*, **40**, 685 (1968).
- 19) G. Eisenman: "Glass Electrode for Hydrogen and Other Cations", p. 63 (1967), (Marcel Dekker, New York).
- 20) K. Srinivasan, G. A. Rechinitz: *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969).
- 21) J. Kielland: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).
- 22) 加藤多喜雄, 沖中 裕, 堺 敬一: 分化, **3**, 231 (1954).

☆

**Potentiometric precipitation titration of perchlorate ion with Zephiramine by the use of perchlorate ion-selective electrode with a liquid ion-exchanger in a poly(vinyl chloride) matrix.** Tohru TAMURA\* and Masamitsu KATAOKA\*\* (\*Scientific Crime Laboratory, Hokkaido Prefectural Police, Kita 2, Nishi 6, Chuo-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 060; \*\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kita-ku,

Sapporo-shi, Hokkaido, 060)

The construction of a perchlorate ion-selective electrode and its application to potentiometric titration of perchlorate ion in the explosives with Zephiramine was described. The PVC matrix membrane containing 7.7 (w/w)% of tris-(bathophenanthroline)iron (II) perchlorate ion-associate was used as an ion-sensing membrane. The disk membrane was affixed to a PVC tube (I.D. 7 mm) and silver-silver chloride electrode was used as the internal reference electrode. The composition of the cell including the present ion-selective electrode is as follows.

Ag-AgCl electrode/reference solution, 50 mM NaClO<sub>4</sub> in 50 mM NaCl/PVC ion-exchange membrane/sample solution/SCE

The present ion-selective electrode exhibited a Nernstian response to perchlorate ion in the concentration range from 10<sup>-6</sup> to 10<sup>-1</sup> M. The potential of the electrode was constant over the pH range from 1 to 13. Se-

lectivity coefficients were evaluated and the electrode exhibited a good selectivity with respect to most common anions, while it showed some interferences with respect to periodate, iodide, and thiocyanate ion. The present ion-selective electrode was successfully adopted to the potentiometric precipitation titration of perchlorate ion with Zephiramine. It was revealed that the presence of equal or excess amounts of nitrate ion in the sample solution lowered the potential break at the end-point. However, the interference can be eliminated by the reduction of nitrate ion by heating with acetic acid and zinc powder.

(Received May 4, 1984)

**Keyword phrases**

potentiometric titration of perchlorate ion with Zephiramine; construction of perchlorate ion-selective electrode based on poly(vinyl chloride) matrix.

---